

PATENT
0171-0991P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: SUMITA, Kazuaki et al. Conf.:
Appl. No.: NEW Group:
Filed: July 15, 2003 Examiner:
For: LIQUID EPOXY RESIN COMPOSITION AND
SEMICONDUCTOR DEVICE

L E T T E R

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

July 15, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

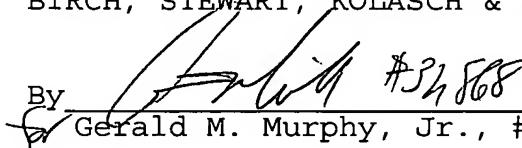
| <u>Country</u> | <u>Application No.</u> | <u>Filed</u> |
|----------------|------------------------|---------------|
| JAPAN | 2002-209437 | July 18, 2002 |

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
Gerald M. Murphy, Jr., #28,977

P.O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747
(703) 205-8000

GMM/sll
0171-0991P

Attachment(s)

(Rev. 04/29/03)

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

SUMITA,Kazuhiko et al.
July 15, 2003
BOLB,LLP
703-205-8000
0171-0991P
10F1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 7月18日

出願番号

Application Number:

特願2002-209437

[ST.10/C]:

[JP2002-209437]

出願人

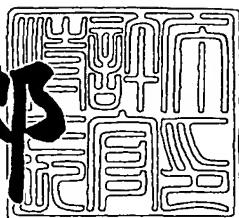
Applicant(s):

信越化学工業株式会社

2003年 2月21日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3009556

【書類名】 特許願

【整理番号】 14302

【提出日】 平成14年 7月18日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 H01L 23/29

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 隅田 和昌

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 安藤 信吾

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内

【氏名】 塩原 利夫

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100114513

【弁理士】

【氏名又は名称】 重松 沙織

【選任した代理人】

【識別番号】 100120721

【弁理士】

【氏名又は名称】 小林 克成

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 液状エポキシ樹脂組成物及び半導体装置

【特許請求の範囲】

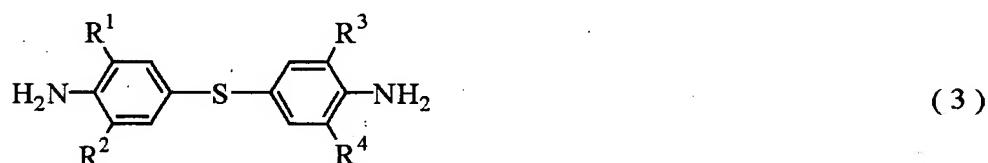
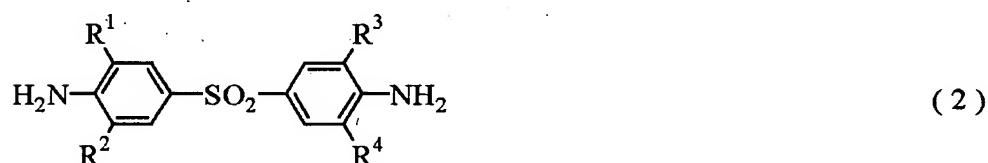
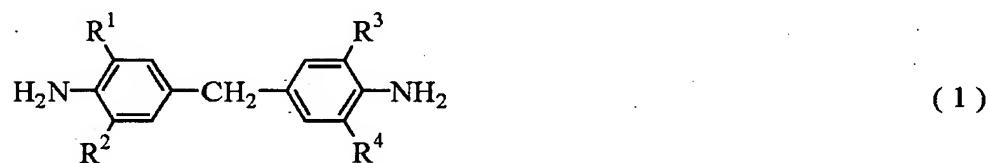
【請求項1】 (A) 液状エポキシ樹脂

(B) 芳香族アミン系硬化剤

(C) 無機質充填剤

を含有する液状エポキシ樹脂組成物において、(B) 芳香族アミン系硬化剤として、下記一般式(1)～(3)で表される少なくとも1種類の純度が99%以上の芳香族アミン化合物を硬化剤全体の5重量%以上含有し、(A) 液状エポキシ樹脂と(B) 芳香族アミン系硬化剤との配合モル比[(A)/(B)]が0.7以上0.9以下であり、この組成物の韌性値 K_{1c} が3.5以上であることを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物。

【化1】



(式中、R¹～R⁴は水素原子又は炭素数1～6の一価炭化水素基である。)

【請求項2】 アルコキシ系シランカップリング剤を、無機質充填剤の表面処理に用いる以外に含まないことを特徴とする請求項1記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項3】 更に、アルケニル基含有エポキシ樹脂又はアルケニル基含有フェノール樹脂のアルケニル基と、下記平均組成式(4)



(式中、R⁵は置換又は非置換の一価炭化水素基、aは0.01~0.1、bは1.8~2.2、1.81≤a+b≤2.3である。)

で示される1分子中の珪素原子の数が20~400であり、かつ珪素原子に直接結合した水素原子(SiH基)の数が1~5であるオルガノポリシロキサンのSiH基との付加反応により得られる共重合体からなるシリコーン変性樹脂を含有する請求項1又は2記載の液状エポキシ樹脂組成物。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれか1項記載の液状エポキシ樹脂組成物の硬化物で封止された半導体装置。

【請求項5】 請求項1乃至3のいずれか1項記載の液状エポキシ樹脂組成物の硬化物をアンダーフィル材として封止したフリップチップ型半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体封止用として好適で、シリコンチップの素子表面（特に感光性ポリイミド、窒化膜、酸化膜）との密着性が非常に良好であり、耐湿性の高い硬化物を与え、特にリフロー温度260℃以上の高温熱衝撃に対して優れた封止材となり得る液状エポキシ樹脂組成物、及びこの組成物にて封止された半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

電気機器の小型化、軽量化、高機能化に伴い、半導体の実装方法もピン挿入タイプから表面実装が主流になっている。また、半導体素子の高集積化に伴い、ダイサイズの一辺が10mmを越えるものもあり、ダイサイズの大型化が進んできている。このような大型ダイを用いた半導体装置では、半田リフロー時にダイと封止材にかかる応力が増大し、封止材とダイ及び基板の界面で剥離が生じたり、基板実装時にパッケージにクラックが入るといった問題がクローズアップされてきている。

【0003】

更に、近い将来に鉛含有半田が使用できなくなることから、鉛代替半田が多数開発されている。この種の半田は、溶融温度が鉛含有の半田より高くなることから、リフローの温度も260～270℃で検討されており、従来の液状エポキシ樹脂組成物の封止材では、より一層の不良が予想される。このようにリフローの温度が高くなると、従来においては何ら問題のなかったフリップチップ型のパッケージもリフロー時にクラックが発生したり、チップ界面、基板界面との剥離が発生するという重大な問題が起こるようになった。

【0004】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、シリコンチップの表面、特に感光性ポリイミド樹脂や塗化膜との密着性に優れ、かつ強靭性に優れた硬化物を与え、リフローの温度が従来温度240℃付近から260～270℃に上昇しても不良が発生せず、更にPCT(120℃/2.1atm)などの高温多湿の条件下でも劣化せず、-65℃/150℃の温度サイクルにおいて数百サイクルを越えても剥離、クラックが発生しない半導体装置の封止材となり得る液状エポキシ樹脂組成物、及びこの組成物の硬化物で封止された半導体装置を提供することを目的とする。

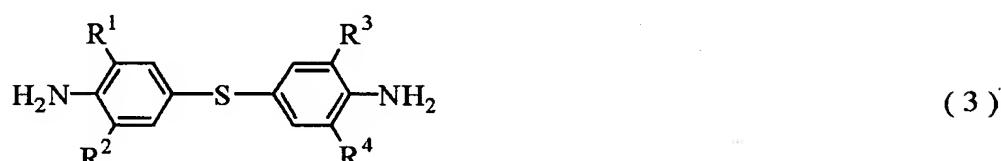
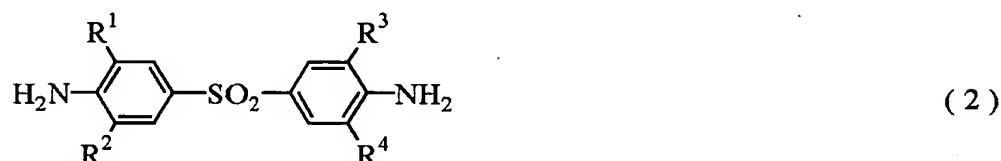
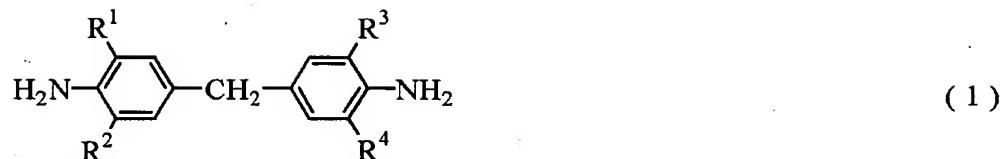
【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、(A)液状エポキシ樹脂、(B)芳香族アミン系硬化剤、(C)無機質充填剤を含有する液状エポキシ樹脂組成物において、(B)芳香族アミン系硬化剤が、下記一般式(1)～(3)で表される少なくとも1種類の純度が99%以上の芳香族アミン化合物を硬化剤全体の5重量%以上含有し、(A)液状エポキシ樹脂と(B)芳香族アミン系硬化剤との配合モル比[(A)/(B)]が0.7以上0.9以下であり、この組成物の韌性値 K_{1c} が3.5以上となるように配合することにより、シリコンチップの表面、特に感光性ポリイミド樹脂や塗化膜との密着性に優れ、PCT(120℃/2.1atm)などの高温多湿の条件下でも劣化せず、熱衝撃に対して優れており、特に大型ダイサイズの半導体装置の封止材として有効であることを知見した。

【0006】

【化2】



(式中、R¹～R⁴は水素原子又は炭素数1～6の一価炭化水素基である。)

【0007】

即ち、上記芳香族アミン系硬化剤は、半導体封止材としては公知であり、特に特許第3238340号、特開平10-158366号公報では、上記一般式(1)～(3)で表される芳香族アミン系硬化剤と同様なアミン硬化剤を用いており、また特開平10-158366号公報においては、エポキシ樹脂と硬化剤のモル比において、硬化剤1モルに対しエポキシ樹脂を0.9モル以下の硬化剤が過多の場合は、過剰に未反応のアミノ基が残存することとなり、耐湿性の低下・信頼性の低下に繋がるとしているが、本発明は、エポキシ樹脂と上記一般式(1)～(3)で表される芳香族アミン系硬化剤とのモル比を0.7以上0.9以下の範囲で用いることによって、シリコンチップの表面、特に感光性ポリイミド樹脂や塗化膜との密着性に優れ、かつ熱衝撃性が著しく向上し、高温多湿下でも優れた特性を得ることが可能となることを見出した。また、上記エポキシ樹脂とアミン硬化剤の系では、シランカップリング剤を必須成分にしており、フリップチップ半導体装置の製造において、注入時又は樹脂の硬化時にボイドが発生するが、本発明では、これを改善するためにシランカップリング剤を配合しなくても信頼性に優れ、特に大型ダイサイズの半導体装置の封止材として有効となり得ること。

とを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0008】

従って、本発明は、

- (A) 液状エポキシ樹脂
- (B) 芳香族アミン系硬化剤
- (C) 無機質充填剤

を含有する液状エポキシ樹脂組成物において、(B) 芳香族アミン系硬化剤として、上記一般式(1)～(3)で表される少なくとも1種類の純度が99%以上の芳香族アミン化合物を硬化剤全体の5重量%以上含有し、(A) 液状エポキシ樹脂と(B) 芳香族アミン系硬化剤との配合モル比[(A)/(B)]が0.7以上0.9以下であり、この組成物の韌性値 K_{1c} が3.5以上であることを特徴とする液状エポキシ樹脂組成物を提供する。

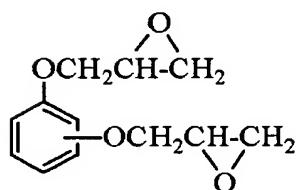
【0009】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明の半導体封止材(液状エポキシ樹脂組成物)において、液状エポキシ樹脂(A)は、1分子内に2官能基以下のエポキシ基を含有する常温で液状であるエポキシ樹脂なら、いかなるものでも使用可能であるが、25℃における粘度が2,000ポイズ以下、特に500ポイズ以下のものが好ましく、特に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェニルグリシジルエーテルなどが挙げられ、この中でも室温で液状のエポキシ樹脂が望ましい。これらのエポキシ樹脂には、下記構造で示されるエポキシ樹脂を浸入性に影響を及ぼさない範囲で添加しても何ら問題はない。

【0010】

【化3】



【0011】

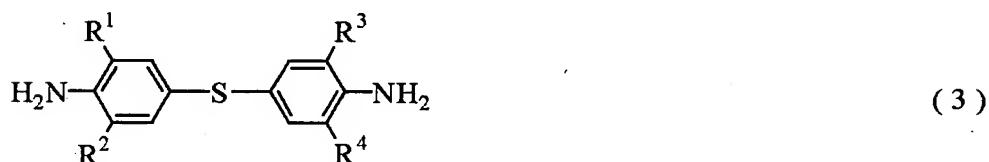
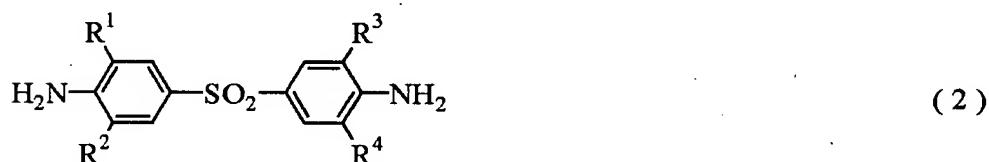
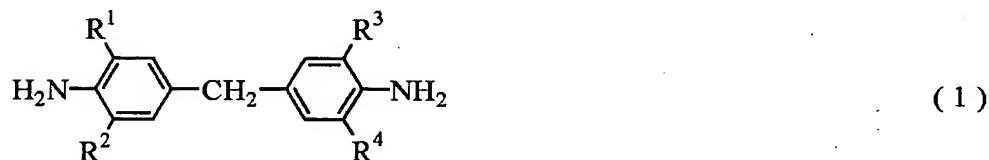
上記液状エポキシ樹脂中の全塩素含有量は、1, 500 ppm以下、望ましくは1, 000 ppm以下であることが好ましい。また、100°Cで50%エポキシ樹脂濃度における20時間での抽出水塩素が10 ppm以下であることが好ましい。全塩素含有量が1, 500 ppmを越え、又は抽出水塩素が10 ppmを越えると半導体素子の信頼性、特に耐湿性に悪影響を与えるおそれがある。

【0012】

次に、本発明に使用する芳香族アミン系硬化剤（B）は、下記一般式（1）～（3）で表される少なくとも1種類の純度が99%以上の芳香族アミン化合物を硬化剤全体の5重量%以上、好ましくは10～100重量%、より好ましくは20～100重量%含有する。一般式（1）～（3）で表される芳香族アミン化合物が、硬化剤全体の5重量%未満であると、接着力が低下したり、クラックが発生する。また純度が99%未満であると、匂いが強いため生産作業性に劣る。なお、ここでいう純度とは、モノマーの純度である。

【0013】

【化4】



(式中、R¹～R⁴は水素原子又は炭素数1～6の一価炭化水素基である。)

【0014】

ここで、R¹～R⁴の一価炭化水素基としては、炭素数1～6、特に1～3のも

のが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基などや、これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部を塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子で置換したフロロメチル基、ブロモエチル基、トリフルオロブロピル基等のハロゲン置換一価炭化水素基を挙げることができる。

【0015】

また、上記芳香族アミン系硬化剤以外の硬化剤としては、2, 4-ジアミノトルエン、1, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジアミノベンゼン等の低分子芳香族アミンであることが好ましい。

【0016】

上記芳香族アミン系硬化剤は、通常、常温で固体であり、そのまま配合すると樹脂粘度が上昇し、作業性が著しく悪くなるため、あらかじめエポキシ樹脂と溶融混合することが好ましく、後述する指定の配合量で、70～150°Cの温度範囲で1時間～2時間溶融混合することが望ましい。混合温度が70°C未満であると芳香族アミン系硬化剤が十分に相溶しにくくなるおそれがあり、150°Cを越える温度であるとエポキシ樹脂と反応して粘度上昇するおそれがある。また、混合時間が1時間未満であると芳香族アミン系硬化剤が十分に相溶せず、粘度上昇を招くおそれがあり、2時間を越えるとエポキシ樹脂と反応し、粘度上昇するおそれがある。

【0017】

なお、本発明に用いられる芳香族アミン系硬化剤の総配合量は、液状エポキシ樹脂と芳香族アミン系硬化剤との配合モル比〔(A) 液状エポキシ樹脂/(B) 芳香族アミン系硬化剤〕を0.7以上0.9以下、好ましくは0.7以上0.9未満、更に好ましくは0.7～0.85の範囲にする必要である。配合モル比が0.7未満では未反応のアミン基が残存し、ガラス転移温度の低下となり、また密着性が低下する。逆に0.9を越えるとK_{1c}値が下がり、硬化物が硬く脆くなり、リフロー時にクラックが発生する。

【0018】

一方、本発明に用いられる無機質充填剤（C）は、膨張係数を小さくする目的から、従来より知られている各種の無機質充填剤を添加することができる。無機質充填剤として、具体的には、溶融シリカ、結晶シリカ、アルミナ、ボロンナイトライド、チッカアルミ、チッカ珪素、マグネシア、マグネシウムシリケート、アルミニウムなどが挙げられる。中でも真球状の溶融シリカが低粘度化のため望ましい。なお、これらの無機質充填剤は、シランカップリング剤等で表面処理されたものであってもよいが、表面処理なしでも使用できる。

【0019】

本発明の組成物をポッティング材として使用する場合、平均粒径が $2\sim 20\mu m$ で、最大粒径が $75\mu m$ 以下、特に $50\mu m$ 以下のものが望ましい。平均粒径が $2\mu m$ 未満では粘度が高くなり、多量に充填できない場合があり、一方 $20\mu m$ を越えると粗い粒子が多くなり、リード線につまり、ボイドとなるおそれがある。

この場合、無機質充填剤の充填量は、エポキシ樹脂100重量部に対して100～600重量部の範囲が好ましい。100重量部未満では、膨張係数が大きく冷熱試験においてクラックの発生を誘発させるおそれがある。600重量部を越えると、粘度が高くなり流動性の低下をもたらすおそれがある。

【0020】

なお、アンダーフィル材として使用する場合には、侵入性の向上と低線膨張化の両立を図るためフリップチップギャップ幅（基板と半導体チップとの隙間）に対して平均粒径が約 $1/10$ 以下、最大粒径が $1/2$ 以下とすることが好ましい。

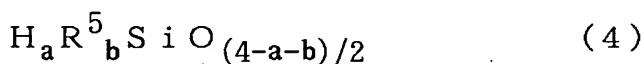
この場合の無機質充填剤の配合量としては、エポキシ樹脂100重量部に対して50～400重量部で配合することが好ましく、より好ましくは100～250重量部の範囲で配合する。50重量部未満では、膨張係数が大きく、冷熱試験においてクラックの発生を誘発させるおそれがある。400重量部を越えると、粘度が高くなり、薄膜侵入性の低下をもたらすおそれがある。

【0021】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、応力を低下させる目的でシリコーンゴ

ム、シリコーンオイルや液状のポリブタジエンゴム、メタクリル酸メチルーブタジエンースチレンよりなる熱可塑性樹脂などを配合してもよい。好ましくは、アルケニル基含有エポキシ樹脂又はフェノール樹脂のアルケニル基と下記平均組成式(4)で示される1分子中の珪素原子の数が20~400であり、かつ珪素原子に直接結合した水素原子(SiH基)の数が1~5であるオルガノポリシロキサンのSiH基との付加反応により得られる共重合体からなるシリコーン変性樹脂を配合することが好ましい。

【0022】



(但し、式中R⁵は置換又は非置換の一価炭化水素基、aは0.01~0.1、bは1.8~2.2、1.81≤a+b≤2.3である。)

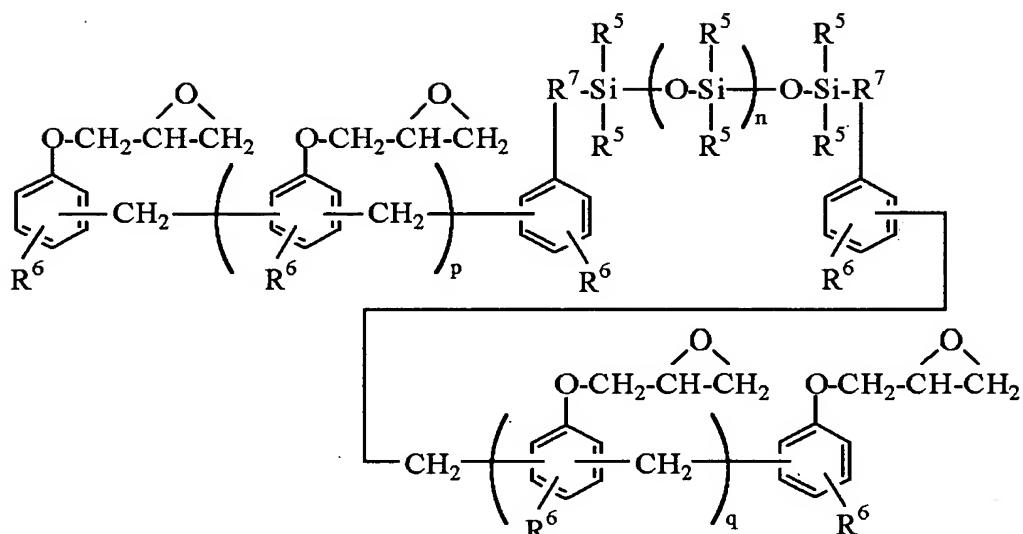
【0023】

なお、R⁵の置換又は非置換の一価炭化水素基としては、炭素数1~10、特に1~8のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基などや、これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部を塩素、フッ素、臭素等のハロゲン原子で置換したフロロメチル基、ブロモエチル基、トリフルオロプロピル基等のハロゲン置換一価炭化水素基を挙げることができる。

上記共重合体としては、中でも下記構造のものが望ましい。

【0024】

【化 5】



[0025]

上記式中、 R^5 は上記と同じであり、 R^6 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 R^7 は $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-OCH_2-CH(OH)-CH_2-O-$
 $-CH_2CH_2CH_2-$ 又は $-O-CH_2CH_2CH_2-$ である。nは4～199、好
 ましくは19～99の整数、pは1～10の整数、qは1～10の整数である。

[0026]

上記共重合体をジオルガノポリシロキサン単位がエポキシ樹脂100重量部に対して0~20重量部、特には2~15重量部含まれるように配合することで応力をより一層低下させることができる。

[0027]

本発明の液状エポキシ樹脂組成物には、更に必要に応じ、接着向上用炭素官能性シラン、カーボンブラックなどの顔料、染料、酸化防止剤、その他の添加剤を本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。ただし、本発明においては、表面処理剤として使用する以外に接着向上用炭素官能性シラン等としてアルコキシ系シランカップリング剤を添加しないことが好ましい。特に、アンダーフィル材として用いる場合、少量でもアルコキシ系シランカップリング剤を配合すると、ボイドの原因となるおそれがある。

[0028]

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、例えば、液状エポキシ樹脂、芳香族アミ

ン系硬化剤、無機質充填剤及びその他の添加剤等を同時に又は別々に、必要により加熱処理を加えながら、攪拌、溶解、混合、分散させることにより得ることができる。これらの混合、攪拌、分散等の装置としては、特に限定されるものではないが、攪拌、加熱装置を備えたライカイ機、3本ロール、ボールミル、プラネットリーミキサー等を用いることができる。またこれら装置を適宜組み合わせて使用してもよい。

【0029】

なお、本発明において、封止材として用いる液状エポキシ樹脂組成物の粘度は、25°Cにおいて10,000ポイズ以下のものが好ましい。また、この組成物の成形方法、成形条件は、常法とすることができますが、好ましくは、先に100～120°C、0.5時間以上、その後150°C、0.5時間以上の条件で熱オーブンキュアを行う。100～120°Cでの加熱が0.5時間未満では、硬化後にボイドが発生する場合がある。また150°Cでの加熱が0.5時間未満では、十分な硬化物特性が得られない場合がある。

【0030】

また、本発明の液状エポキシ樹脂組成物の韌性値 K_{1c} は3.5以上であり、好ましくは4.0以上である。韌性値 K_{1c} が3.5未満であると熱衝撃性、温度サイクル性が低下する。

【0031】

ここで、本発明に用いるフリップチップ型半導体装置としては、例えば図1に示したように、通常、有機基板1の配線パターン面に複数個のバンプ2を介して半導体チップ3が搭載されているものであり、上記有機基板1と半導体チップ3との隙間（バンプ2間の隙間）にアンダーフィル材4が充填され、その側部がフィレット材5で封止されたものとすることができるが、本発明の封止材は、特にアンダーフィル材として使用する場合に有効である。

【0032】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物をアンダーフィル材として用いる場合、その硬化物のガラス転移温度以下の膨張係数が20～40 ppm/°Cであることが好ましい。なお、この場合、フィレット材用の封止材は公知のものでよく、特に上

述したアンダーフィル材と同様の液状エポキシ樹脂組成物を用いることができるが、この場合はその硬化物のガラス転移温度以下の膨張係数が10~20 ppm/°Cであるものが好ましい。

【0033】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0034】

【実施例1~5、比較例1~3】

表1で示す成分を3本ロールで均一に混練することにより、9種の樹脂組成物を得た。これらの樹脂組成物を用いて、以下に示す試験を行った。その結果を表1に示す。

【0035】

【粘度】

BH型回転粘度計を用いて4 rpmの回転数で25°Cにおける粘度を測定した。

【ボイドテスト】

ポリイミドコートした10mm×10mmのシリコンチップを30mm×30mmのFR-4基板に約100μmのスペーサを用いて設置し、生じた隙間に組成物を侵入、硬化させ、ボイドの有無をC-SAM(SONIX社製)で確認した。

【韌性値K_{1c}】

ASTM#D5045に基づき、常温の強韌性値K_{1c}を測定した。

[Tg(ガラス転移温度)、CTE1(膨張係数)、CTE2(膨張係数)]

5mm×5mm×15mmの硬化物試験片を用いて、TMA(熱機械分析装置)により毎分5°Cの速さで昇温した時のTgを測定した。また、以下の温度範囲の膨張係数を測定した。

CTE1の温度範囲は50~80°C、CTE2の温度範囲は200~230°Cである。

[接着力テスト]

感光性ポリイミドをコートしたシリコンチップ上に上面の直径2mm、下面の直径5mm、高さ3mmの円錐台形状の試験片を載せ、150°Cで3時間硬化させた。硬化後、得られた試験片の剪断接着力を測定し、初期値とした。更に、硬化させた試験片をPCT(121°C/2.1atm)で336時間吸湿させた後、接着力を測定した。いずれの場合も試験片の個数は5個を行い、その平均値を接着力として表記した。

[PCT剥離テスト]

ポリイミドコートした10mm×10mmのシリコンチップを30mm×30mmのFR-4基板に約100μmのスペーサを用いて設置し、生じた隙間に組成物を侵入、硬化させ、30°C/65%RH/192時間後に最高温度265°Cに設定したIRリフローにて5回処理した後の剥離、更にPCT(121°C/2.1atm)の環境下に置き、336時間後の剥離をC-SAM(SONIX社製)で確認した。

[熱衝撃テスト]

ポリイミドコートした10mm×10mmのシリコンチップを30mm×30mmのFR-4基板に約100μmのスペーサを用いて設置し、生じた隙間に組成物を侵入、硬化させ、30°C/65%RH/192時間後に最高温度265°Cに設定したIRリフローにて5回処理した後、-65°C/30分、150°C/30分を1サイクルとし、250, 500, 750サイクル後の剥離、クラックを確認した。

【0036】

【表1】

| 配合量(重量部) | 実施例 | | | | | 比較例 | | |
|-------------------------------------|----------------|------|------|------|------|------|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 |
| C-100S | 30 | | | 15 | | | 20 | 40 |
| C-300S | | 35 | | 20 | 20 | | | |
| セイカキュア-S | | | 32 | | 10 | | | |
| RE303S-L | 70 | 65 | 68 | 75 | 70 | 50 | 80 | 60 |
| MH700 | | | | | | 30 | | |
| YH307 | | | | | | 20 | | |
| 球状シリカ | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| KBM403 | | | | | | 1.0 | | |
| 共重合体 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 2E4MZ | | | | | | 1 | | |
| エポキシ樹脂/アミン系 硬化剤モル比 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | - | 1.0 | 0.6 |
| 試験結果 | | | | | | | | |
| 粘度(Pa·s/25°C) | 75.6 | 56.6 | 66.3 | 72.5 | 73.4 | 28.4 | 64.3 | 108 |
| ボット試験 | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し | 無し |
| 韌性値 K _{IC} | 4.3 | 4.2 | 4.1 | 4.3 | 4.2 | 2.6 | 3.4 | 2.9 |
| Tg(°C) | 125 | 122 | 110 | 105 | 108 | 140 | 138 | 86 |
| CTE-1(ppm/°C) | 32 | 31 | 33 | 32 | 31 | 31 | 29 | 35 |
| CTE-2(ppm/°C) | 122 | 115 | 113 | 114 | 119 | 113 | 105 | 144 |
| 剥離試験 | IR265°C 5回後 | 剥離無 | 剥離無 | 剥離無 | 剥離無 | 剥離無 | 剥離有 | 剥離無 |
| | PCT 336Hr 後 | 剥離無 | 剥離無 | 剥離無 | 剥離無 | 剥離無 | 剥離有 | 剥離有 |
| 接着力 試験 (kgf/cm ²) | 初期 | 256 | 248 | 255 | 243 | 255 | 182 | 198 |
| | PCT 336Hr 後 | 206 | 199 | 203 | 187 | 189 | 95 | 95 |
| 熱衝撃 試験 不良率(%) | 250 サイクル | 0 | 0 | 0 | 0 | 50 | 0 | 0 |
| | 500 サイクル | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 | 0 | 40 |
| | 750 サイクル | 0 | 0 | 0 | 0 | - | 10 | 100 |

【0037】

C-100S：ジエチルジアミノフェニルメタン（日本化薬社製）

C-300S：テトラエチルジアミノフェニルメタン（日本化薬社製）

セイカキュア-S：4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン（和歌山精化工業社
製）

RE303S-L：ビスフェノールF型エポキシ樹脂（日本化薬社製）

MH700：メチルテトラヒドロ無水フタル酸（新日本理化製）

YH307：3, 4-ジメチル-6-(2-メチル-1-プロペニル)-1, 2
, 3, 6-テトラハイドロフタル酸と、1-イソプロピル-4-メチル-1-バサ

クロ [2. 2. 2] オクトー-5-エン-2, 3-ジカルボン酸の混合物（混合比率=6:4）（油化シェルエポキシ製）

KBM403：シランカップリング剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン（信越化学製）

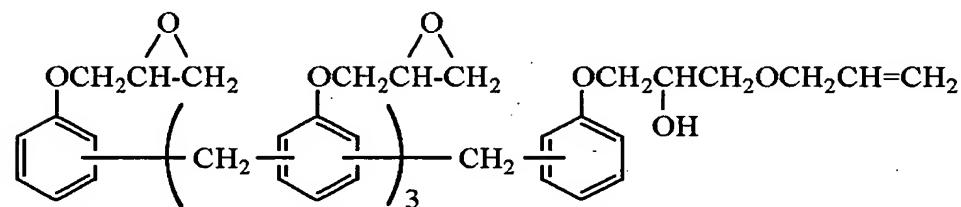
2E4MZ：2-エチル-4-メチルイミダゾール（四国化成製）

球状シリカ：最大粒径24μm以下、平均粒径6μmの球状シリカ

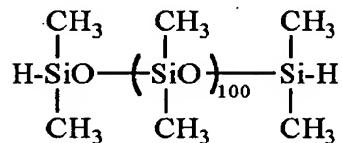
【0038】

共重合体：

【化6】



と



との付加反応生成物

【0039】

【発明の効果】

本発明の液状エポキシ樹脂組成物は、シリコンチップの表面、特に感光性ポリイミド樹脂や塗化膜との密着性に優れた硬化物を与え、吸湿後のリフローの温度が従来温度240°C付近から260~270°Cに上昇しても不良が発生せず、更にPCT(120°C/2.1atm)などの高温多湿の条件下でも劣化せず、-65°C/150°Cの温度サイクルにおいて数百サイクルを越えても剥離、クラックが起こらない半導体装置を提供することができる。

【0040】

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の封止材を用いたフリップチップ型半導体装置の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 有機基板
- 2 バンプ
- 3 半導体チップ
- 4 アンダーフィル材
- 5 フィレット材

特2002-209437

【書類名】 図面

【図1】

